PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :
B01J 23/52, 23/66, 35/10, C07D 301/10

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/64582

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. November 2000 (02.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03491

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. April 2000 (18.04.00)

(30) Prioritätsdaten:
199 18 431.3 23. April 1999 (23.04.99) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: WEISBECK, Markus [DE/DE]; Margaretenhöhe 13, D–51465 Bergisch Gladbach (DE). SCHILD, Christoph [DE/DE]; Carl–Rumpff–Strasse 2, D–51373 Leverkusen (DE). WEGENER, Gerhard [DE/DE]; Händelstrasse 14, D–40822 Mettmann (DE). WIESSMEIER, Georg [DE/DE]; Hahnenweg 1, D–51061 Köln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D–51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SURFACE–MODIFIED MIXED OXIDES CONTAINING PRECIOUS METAL AND TITANIUM, FOR THE SELECTIVE OXIDATION OF HYDROCARBONS

(54) Bezeichnung: EDELMETALL– UND TITAN–HALTIGE OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE MISCHOXIDE ZUR SELEKTIVEN OXIDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing a composition containing mixed oxides that contain gold– and/or silver particles and titanium and silicon and that have been surface–modified in such a way that the composition supports groups selected from the following: silicon alkyl groups, fluorine–containing alkyl groups or fluorine–containing aryl groups; on its surface, to the compositions produced according to this method and to the use of said compositions in methods for the selective oxidation of hydrocarbons in the presence of oxygen and a reduction agent. The catalytically active compositions present consistently high selectivity and productivity.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung enthaltend Gold– und/oder Silberpartikel, Titan– und Silizium–haltige Mischoxide, welche oberflächenmodifiziert wurden, so daß die Zusammensetzung an ihrer Oberfläche Gruppen ausgewählt aus Siliciumalkyl–, fluorhaltigen Alkyl– oder fluorhaltigen Arylgruppen trägt, die in diesem Verfahren herstellbaren Zusammensetzungen sowie deren Verwendung in Verfahren zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff und einem Reduktionsmittel. Die katalytisch aktiven Zusammensetzungen zeigen gleichbleibend hohe Selektivitäten und Produktivitäten.

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Edelmetall- und Titan-haltige oberflächenmodifizierte Mischoxide zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung enthaltend Gold- und/oder Silberpartikel, Titan- und Silizium-haltige Mischoxide, welche oberflächenmodifiziert wurden, die in diesem Verfahren herstellbaren Zusammensetzungen sowie deren Verwendung in Verfahren zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff und einem Reduktionsmittel. Die katalytisch aktiven Zusammensetzungen zeigen gleichbleibend hohe Selektivitäten und Produktivitäten.

Die Direktoxidation von Ethen zu Ethenoxid durch molekularen Sauerstoff ist gut bekannt und wird kommerziell zur Produktion von Ethenoxid in der Gasphase angewendet. Der typische Katalysator für diese Anwendung enthält metallisches oder ionisches Silber, eventuell noch modifiziert mit verschiedenen Promotoren und Aktivatoren. Die meisten dieser Katalysatoren enthalten einen porösen, inerten Katalysatorträger mit geringen Oberflächen wie z.B. alpha Aluminiumoxid, auf den Silber und Promotoren aufgebracht wurden. Ein Überblick zur Direktoxidation von Ethen in Gegenwart von geträgerten Silberkatalysatoren wurde von Sachtler et al. in Catalysis Reviews: Science and Engineering, 23 (1&2), 127-149 (1981) zusammengestellt.

Es ist auch bekannt, dass diese Silberkatalysatoren und die Reaktionsbedingungen, welche sich als günstig für die Ethenoxidproduktion herausgestellt haben, zu keinen vergleichbar guten Ergebnissen in der Direktoxidation von höheren Olefinen, wie Propen, führen (US 5 763 630, US 5 703 254, US 5 760 254) und maximale Propenoxidselektivitäten von ca. 50 % erreicht werden. Im allgemeinen verlaufen die Direktoxidationen dieser höheren Olefine mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase - selbst in Gegenwart von Katalysatoren - nicht unterhalb von 200°C, und es ist daher schwierig, oxidationsempfindliche Oxidationsprodukte, wie Epoxide,

selektiv herzustellen, da die Folgereaktionen dieser Produkte häufig schneller als die Oxidation der eingesetzten Olefine selbst verlaufen. Ein weiteres Problem resuliert aus der Oxidationsempfindlichkeit der bei höheren Olefinen vorhandenen Allylgruppen.

Aus diesem Grunde wird in der chemischen Industrie das Propenoxid zur Zeit ausschließlich auf indirektem Wege in der Flüssigphase hergestellt.

Heute werden weltweit etwa 50 % des Propenoxids über das „Chlorhydrin-Verfahren" synthetisiert. Weitere 50 %, mit steigender Tendenz, liefern die „Oxiran-Verfahren.

Beim Chlorhydrinverfahren (Weissermel et. al. in: Industrielle oranische Chemie, 4. Auflage, Weinheim, 1994, S. 288-289) wird durch Reaktion von Propen mit HOCl (Wasser und Chlor) zuerst das Chlorhydrin und anschließend hieraus durch Abspaltung von HCl mit einer Base das Propenoxid gebildet. Das Verfahren ist kostenintensiv, weist aber bei entsprechender Optimierung eine hohe Selektivität (> 90 %) bei hohen Umsätzen auf. Der Chlorverlust beim Chlorhydrin-Verfahren in Form wertloser Calciumchlorid- bzw. Natriumchlorid-Lösungen und die damit verbundene hohe Salzfracht im Abwasser hat frühzeitig zur Suche nach chlorfreien Oxidationssystemen geführt.

Die Oxiranverfahren (Weissermel et. al. in: Industrielle organische Chemie, 4. Auflage, Weinheim, 1994, S. 289-291) verwenden anstelle des anorganischen Oxidationsmittels HOCl organische Verbindungen zur Übertragung von Sauerstoff auf Propen. Diese indirekte Epoxidation beruht auf der Tatsache, dass organische Peroxide wie Hydroperoxide in flüssiger Phase ihren Peroxidsauerstoff selektiv auf Olefine unter Bildung von Epoxiden übertragen können. Die Hydroperoxide gehen dabei in Alkohole, die Peroxycarbonsäuren in Säuren über. Hydroperoxide werden durch Autoxidation mit Luft oder molekularen Sauerstoff aus dem entsprechenden Kohlenwasserstoff erzeugt. Ein gravierender Nachteil der indirekten Oxidation ist die

wirtschaftliche Abhängigkeit des Propenoxidwertes vom Marktwert des Koppelproduktes sowie die kostenintensive Herstellung der Oxidationsmittel.

Zur Zeit gibt es kein industrielles Verfahren in der Gasphase für die direkte Oxidation von Propen zu Propenoxid.

Bekannt sind Katalysatoren, bei denen Goldpartikel auf einen Träger, bestehend aus dispergierten Titanzentren auf einer Siliziummatrix, aufgebracht werden (WO 98 00415 A1; WO 98 00414 A 1; EP 0 827 779 A1). Alle diese durch Imprägnierung mit anschließender Calcinierung erhaltenen Materialien desaktivieren mit der Zeit (typische Halbwertszeiten liegen bei 5-50 h) und können deshalb nicht in großtechnischen Anlagen eingesetzt werden.

Weiterhin sind Katalysatoren bekannt, bei denen Goldpartikel auf mikroporöse, kristalline Gerüstsilicate mit definierter Porenstruktur, in denen Silicium-Tetraederplätze isomorph durch Titan substituiert sind (z.B. TS-1, TS-2, Ti-Zeolithe wie Ti-Beta, Ti-ZSM-48 oder titanhaltige, mesoporöse Molekularsiebe wie z.B. Ti-MCM-41 oder Ti-HMS) aufgebracht werden (WO 9800413 A1). Alle diese Gold-Silikalit bzw. Gold-Zeolith Strukturen zeigen zwar gute Selektivitäten, die Umsätze der Kohlenwasserstoffe und vor allem die Katalysatorstandzeiten sind für die Anwendung in der chemischen Industrie völlig unzureichend.

Die beschriebenen Verfahren zur Katalysatorpräparation sind in Bezug auf Katalysatoraktivität und -standzeit höchst unzufriedenstellend. Für technische Prozesse, die mit gering-aktiven Katalysatoren arbeiten, werden riesige Reaktoren benötigt. Geringe Katalysatorstandzeiten bedingen Produktionsausfall während der Regenerierungsphase oder verlangen nach einem redundanten, kostenintensiven Produktionsweg. Es ist also eine Entwicklung von Katalysatoren wünschenswert, die bei excellenten Selektivitäten hohe Aktivitäten bei technisch interessanten Standzeiten erreichen können.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, ein technologisch einfaches katalytisches Gasphasenverfahren zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit einem gasförmigen Oxidationsmittel an preiswerten Feststoffkatalysatoren zur Verfügung zu stellen, welches bei sehr hohen Selektivitäten und technisch interessanten Katalysatorstandzeiten zu hohen Ausbeuten und geringen Kosten führt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, Katalysatoren mit besseren Standzeiten bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren bereitzustellen, dass Katalysatoren mit besseren Standzeiten liefert.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß durch eine geträgerte Zusammensetzung enthaltend Gold- und/oder Silberpartikel, Titanoxid und einen siliziumhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung an der Oberfläche Gruppen ausgewählt aus Siliziumalkyl-, Siliziumaryl-, fluorhaltigen Alkyl- oder fluorhaltigen Arylgruppen trägt, gelöst.

Die erfindungsgemäße geträgerte Zusammensetzung enthält Gold und/oder Silber auf einem Trägermaterial. Im katalytisch aktiven Zustand liegt Gold und/oder Silber hauptsächlich als elementares Metall (Analyse durch X-ray absorption spectroscopy) vor. Kleine Gold- und/oder Silberanteile können auch in einem höheren Oxidationszustand vorliegen. Nach TEM-Aufnahmen zu urteilen liegt der größte Anteil des vorhandenen Goldes und/oder Silbers auf der Oberfläche des Trägermaterials vor. Es handelt sich um Gold- und/oder Silbercluster im Nanometermaßstab. Bevorzugt besitzen die Goldpartikel einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 50 nm, bevorzugt 0,5 bis 15 nm und besonders bevorzugt 0,5 bis 10 nm. Bevorzugt besitzen die Silberpartikel einen Durchmesser im Bereich vonn 0,5 bis 100 nm, bevorzugt 0,5 bis 40 nm und besonders bevorzugt 0,5 bis 20 nm.

Die Goldkonzentration sollte im Bereich von 0,001 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,005-1,5 Gew.-% Gold betragen.

Die Silberkonzentration sollte im Bereich von 0,005 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-% Silber betragen.

Höhere Gold- und/oder Silberkonzentrationen als die erwähnten Bereiche bewirken keine Steigerung der katalytischen Aktivität. Aus ökonomischen Gründen sollte der Edelmetallgehalt die minimal notwendige Menge zur Erlangung höchster Katalysatoraktivität betragen.

Die Kristallstruktur des Titanoxids und/oder Titan-Silizium-Mischoxids ist prinzipiell beliebig wählbar, bevorzugt werden aber die amorphe Modifikation, und die kristalline Anatas und/oder Si-O-Ti-Mischoxid-Modifikation. Das Titanoxid muss nicht als Reinkomponente vorliegen, sondern kann auch als komplexes Material z.B. in Kombination mit anderen Oxiden vorliegen (z.B. Titanate). Nach unserer Erkenntnis und ohne die Erfindung in irgendeiner Weise beschränken zu wollen, stellen besonders die Titanzentren, die chemisch an Silica und/oder anorganischen Silikaten gebunden sind, die katalytisch aktiven Zentren dar. Weiterhin nehmen wir an, dass in aktiven Katalysatoren Titan an das Silica oder Silikat in Form des Oxides gebunden vorliegt [z.B. –Si-O-Ti(=O)-O-Si-].

Die katalytische Aktivität von diesen Materialien scheint nicht linear mit dem Gesamttitanoxidgehalt gesteigert werden zu können, wenn der Titanoxidgehalt >6 mol-% beträgt. Dies zeigte uns, dass nicht alle Titanzentren über gleiche katalytische Aktivität verfügen. Allgemein gesagt ist es wünschenswert, einen Katalysator mit der maximal möglichen Aktivität, gemessen als selektiv gebildetes Oxidationsprodukt pro Zeiteinheit für ein gegebenes Katalysatorgewicht, herzustellen. Die Anwesenheit von Titanatomen, welche katalytisch inert sind oder unerwünschte Nebenreaktionen ermöglichen, z.B. Verbrennen von Wasserstoff oder Bildung anderer

unerwünschte Oxidationsprodukte, führen zu Katalysatorsystemen mit einer nicht optimalen Katalysatoraktivität.

Die erfindungsgemäßen siliciumhaltigen Trägermaterialien bestehen vorteilhaft aus 50 %, bevorzugt aus 75 % und besonders bevorzugt aus > 90 % aus der Oxidform des Siliziums. Die erfindungsgemäßen siliziumhaltigen Trägermaterialien können auch neben Siliziumoxid und Silikaten andere Oxide, z.B. Aluminiumoxid, Zirconoxid usw. enthalten. Bevorzugt werden siliziumhaltige Trägermaterialien mit großer spezifischer Oberfläche und einem hohen Anteil an Oberflächen-Silanolgruppen verwendet. Die spezifische Oberfläche sollte mindestens 1 m^2/g, bevorzugt im Bereich von 25-700 m^2/g betragen.

Bevorzugte siliziumhaltige Trägermaterialien sind synthetisch hergestellte, poröse Siliciumdioxide wie z.B. Silicagele, precipitated Silica, precipitated Silica Gele, Silicalite oder ähnliche und Mischungen daraus. Herstellungsmethoden solcher synthetisch hergestellter Silica sind in „The Colloid Chemistry of Silica and Silicates (R. G. Iler, Cornell University Press, New York, USA, 1955, Chapter VI)" beschrieben. Beispiele dieser Silica sind pyrogene Silica, welche durch Umsetzung von Siliciumtetrachorid oder -fluorid mit Wasserstoff und Sauerstoff erhalten werden (z.B. Cab-o-sile der Firma Cabot Corporation oder Aerosile der Firma Degussa).

Kristalline Alumosilikate und Silikalitte, bekannt als Molekularsiebe wie Faujasit, Mordenite, Beta, ZSM-3, ZSM 5, ZSM-11, ZSM 12, ZSM 18, ZSM 20, Ferrierite, MCM-22, MCM-41, MCM-48, MCM-56 usw., können ebenfalls als siliziumhaltige Trägermaterialien eingesetzt werden. Natürlich vorkommende kristalline Silicate können ebenfalls verwendet werden, insbesondere Serpentin (Magnesiumsilikat), Clay-Minerale wie Hectorit (Lithiummagnesium-silikat), Kaolin, Bentonite und Mica-Minerale wie Phlogopit (Aluminium-Magnesium-Kalium- Silikalit), oder ähnliche Materialien.

Von den erwähnten siliciumhaltigen Trägermaterialien sind die synthetisch hergestellten amorphen Silica und/oder Silicaliten besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt sind siliciumhaltige Trägermaterialien mit einem SiO_x-Anteil von > 90 %.

Neben Titan können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Fremdoxide, sogenannte Promotoren, aus der Gruppe 5 des Periodensystems nach IUPAC (1985), wie Vanadium, Niob und Tantal, bevorzugt Tantal, der Gruppe 3, bevorzugt Yttrium, der Gruppe 4, bevorzugt Zirkon, der Gruppe 8, bevorzugt Fe, der Gruppe 15, bevorzugt Antimon, der Gruppe 13, bevorzugt Aluminium, Bor, Thallium und Metalle der Gruppe 14, bevorzugt Germanium, enthalten

Diese Promotoren liegen vorteilhaft zum größten Teil homogen, d.h. mit relativ geringer Dömanenbildung, vor. Die eingebauten Promotoren „M" liegen in den organisch-anorganischen Hybridmaterialien in der Regel dispers vor und sind vorteilhaft über Element-O-Si Bindungen gebunden. Die chemische Zusammensetzung dieser Materialien lässt sich über weite Bereiche variieren. Der Anteil des Promotorelementes liegt bezogen auf Siliziumoxid im Bereich von 0-10 Mol-%, bevorzugt bei 0-4 Mol-%. Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene Promotoren eingesetzt werden. Die Promotoren werden bevorzugt in Form von im jeweiligen Lösungsmittel löslichen Promotor-Vorläuferverbindungen, wie Promotorsalzen und/oder Promotor-organischen Verbindungen, und/oder Promotor-organisch-anorganischen Verbindungen eingesetzt.

Diese Promotoren können sowohl die katalytische Aktivität der Zusammensetzung als auch die Standzeit der Zusammensetzung bei katalytischen Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen erhöhen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können im getrockneten Zustand näherungsweise durch folgende empirische allgemeine Formel (I) beschrieben

werden (die nach Modifizierung gebildeten Reste an der Oberfläche und gegebenenfalls unvollständig abreagierte Gruppen werden hier nicht berücksichtigt):

$$SiO_x * TiO_y * MO_z * E \qquad (I)$$

SiO_x und TiOy stehen sowohl für Siliziumoxid und Titanoxid, als auch für echte Mischoxide zwischen den Elementen Silizium und Titan. M ist ein Promotor, bevorzugt Ta, Fe, Sb, V, Nb, Zr, Al, B, Tl, Y, Ge oder Kombinationen davon, E bedeutet Gold und/oder Silber (Edelmetall) und x, y und z stehen für die effektiv notwendige Anzahl an Sauerstoff um die Valenzen von Si, Ti, und M abzusättigen.

Die oben bezeichnete Zusammensetzung (I) lässt sich über weite Bereiche variieren. Bezogen auf Siliziumoxid liegt der Anteil von Titanoxid zwischen 0,1 und 10 Mol-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 8,0 Mol-%. besonders bevorzugt zwischen 1,0 und 5,0 Mol-%. Der Anteil von MO_z liegt bezogen auf Siliziumoxid zwischen 0 und 12 Mol-%. Der Anteil von E liegt bezogen auf die edelmetallfreie Zusammensetzung zwischen 0,001 und 15 Gew.-%. Bei Gold liegt er bevorzugt zwischen 0,001 und 2 Gew.-%, bei Silber bevorzugt zwischen 0,01 und 15 Gew.-%.

Die Edelmetalle können in Form von Vorläuferverbindungen, wie Salzen oder organischen Komplexen oder Verbindungen auf die Titan-haltigen Materialien in bekannter Weise, z.B. durch Fällung, Imprägnierung in Lösung, Incipient wetness, Sputtern, Kolloiden, CVD aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden zur Erreichung langer Katalysatorstandzeiten oberflächenmodifiziert.

Die Oberflächenmodifizierung kann sowohl vor als auch nach der Edelmetallbelegung erfolgen.

Unter Modifizieren wird im Sinne der Erfindung insbesondere das Aufbringen von Gruppen ausgewählt aus Siliziumalkyl-, Siliziumaryl-, fluorhaltigen Alkyl- oder fluorhaltigen Arylgruppen auf die Oberfläche der geträgerten Zusammensetzung verstanden, wobei die Gruppen kovalent oder koordinativ an die funktionellen Gruppen (z.B. OH-Gruppen) auf der Oberfläche gebunden vorliegen. Allerdings ist auch jede andere Oberflächenbehandlung ausdrücklich im Umfang der Erfindung eingeschlossen.

Die Modifizierung erfolgt bevorzugt mit siliziumorganischen und/oder fluorhaltigen siliziumorganischen bzw. organischen Verbindungen, wobei die siliziumorganischen Verbindungen bevorzugt sind.

Als siliziumorganische Verbindungen (Siliziumalkyl-, Siliziumaryl-, ..) kommen alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel in Frage, wie organische Silane, organische Silylamine, organische Silylamide und deren Derivate, organische Silazane, organische Siloxane und andere siliziumorganische Verbindungen, die selbstverständlich auch in Kombination eingesetzt werden können. Ebenfalls sind unter siliziumorganischen Verbindungen ausdrücklich auch Verbindungen aus Silzium und teil- oder perfluorierten organischen Resten subsummiert.

Unter Alkyl werden sämtliche dem Fachmann bekannte lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 50 C-Atomen verstanden, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, neo-Pentyl, Hexyl und die weiteren Homologen, deren Aufzählung hier aus Klarheitsgründen nicht mehr erforderlich erscheint, die ihrerseits wiederum substituiert sein können. Als Substituenten kommen hierbei Halogen, Nitro, oder auch Alkyl oder Alkoxy, sowie Cycloalkyl oder Aryl in Frage, wie Benzoyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Chlormethyl, Chlorethyl und Nitromethyl. Ausdrücklich werden unter den Begriff Alkyl auch Cycloalkyle und Alkylaryle subsummiert, wie Cyclohexan, Benzyl, Vinylbenzyl, Benzoyl. Bevorzugt werden Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl und Benzoyl. In den genannten Alkylresten können einzelne, mehrere oder

auch alle C-Atome durch Si-Atome, O-Atome oder S-Atome ersetzt sein, als Beispiel hierfür seinen Siloxane genannt.

Unter Aryl- werden sämtliche dem Fachmann bekannte ein- oder mehrkernige Arylreste mit 6 bis 14 C-Atomen verstanden, wie Phenyl, Naphthyl, Fluorenyl, die ihrerseits wiederum substituiert sein können. Als Substituenten kommen hierbei Halogen, Nitro, Hydroxyl, oder auch die genannten Alkyl oder Aryl-Reste in Frage, wie Bromphenyl, Chlorphenyl, Toloyl und Nitrophenyl.

Bevorzugt werden Methyl, Ethyl, Propyl, t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Cyclohexyl, Benzoyl, Methoxy, Ethoxy, Phenyl, Naphthyl, Chlorphenyl, Toloyl und Nitrophenyl.

Unter Halogen versteht der Fachmann Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt sind Fluor, Chlor und Brom.

Spezielle Beispiele von organischen Silanen sind Trialkylsilane, Dihalogendialkylsilane, Nitrotrialkylsilane, Halogentrialkylsilane, Halogendialkylarylsilane, Dialkoxyalkylhalogensilane, Alkylarylhalogensilane, Trialkoxyhalogensilane, Dialkylarylhaologensilane, Alkyldiarylsilane, Aryldialkylsilane, Diarylsilane, Triarylsilane und perfluorierte Alkyl- oder Arylalkokylsilane.

Spezielle Beispiele organischer Silylamine sind N-Trialkylsilylimidazole, N-Trialkylsilylimidazole, N-Trialkylsilyldialkylamine, N-Trialkylsilylpyrrole, N-Trialkylsilylpyrrolidine, N-Trialkylsilylpiperidine und Pentafluorphenyldialkylsilylamine.

Spezielle Beispiele organischer Silylamide und ihrer Derivate sind N,O-Bistrialkylsilylacetamide, N,O-Bistrialkysilyltrihalogenacetamide, N-Trialkylsilylacetamide, N-Alkyl-N-trialkylsilylacetamide, N-Alkyl-N-trialkylsilyltrihalogenacetamide und N-Alkyl-N-trialkylsilylperhaloalkylamide.

Spezielle Beispiele organischer Silazane sind Hexaalkyldisilazane, Heptaalkyldisilazane, 1,1,3,3-Tetraalkyldisilazane, 1,3-bis(Haloalkyl)tetraalkyldisilazane, 1,3-Diaryl-1,1,3,3-tetraalkyldisilazane und 1,3-Diaryltetraalkyldisilazane. Beispiele anderer siliziumhaltiger Verbindungen sind N-Alkoxy-N,O-Bistrialkylsilyltrihalogenacetamide, N-Alkoxy-N,O-bistrialkylsilylcarbamate, N,O-Bistrialkylsilylsulfamate, Trialkylsilyltrifluormethansulfonat und N,N'-Bistrimethylsilylharnstoff.

Bevorzugte Siliziumalkyl-Reste sind Hexamethyldisilan, Hexamethyldisiloxan, Hexamethyldisilazan und N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid.

Unter fluorhaltigen Alkylen und Arylen werden sämtliche beschriebenen Alkyl und Arylreste verstanden, die mindestens einen Fluorsubstituenten tragen, insbesondere Alkyl- oder Arylreste mit einem, zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht und neun Fluorsubstituenten oder perfluorierte Alkyl- und Arylreste. Besonders bevorzugt werden Hexafluor-2-methylisopropanol, 1-Chlor-3-fluorisopropanol, 3-Chlor-4-fluorbenzoylchlorid, 2-Chor-4-fluorbenzoesäure, Chlor- und Brompentafluorethan, Bromperfluorheptan, Hexafluorglutarsäure oder Pentafluorbenzoylchlorid oder Perfluoroctyltriethoxysilan eingesetzt.

Vorzugsweise sind mehr als 10 % der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche (z.B. OH-Gruppen) der geträgerten Zusammensetzung mit den Siliziumalkyl-, Siliziumaryl-, fluorhaltigen Alkyl- oder fluorhaltigen Arylgruppen belegt, insbesondere mehr als 50 %, ganz besonders mehr als 80 %.

Die Polarität der Oberfläche der erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzung wird durch die hydrophobe Belegung der Oberfläche gezielt eingestellt.

Obwohl die Morphologie und Partikelgröße der erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzung über weite Bereiche variierbar zu sein scheint, haben wir gefunden, dass es besonders günstig ist, homogene Mischoxide mit hohen Oberflächen >20 m^2/g, bevorzugt >50 m^2/g zu verwenden. Die chemische Flexibilität in der

chemischen Zusammensetzung, wie Art des Metalls, Metallgehalt und Alkylgehalt sowie die gezielte Einflussnahme auf Katalysatoraktivität, -selektivität und -standzeit durch Behandlung der Oberfläche zur Verhinderung von Desaktivierung/Blockierung zeichnen diese geträgerte Zusammensetzung aus.

Die gestellten Aufgaben werden weiterhin durch ein Verfahren zur Herstellung einer geträgerten Zusammensetzung enthaltend Gold- und/oder Silberpartikel, Titanoxid und einen siliziumhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche des siliziumhaltigen Trägers und/oder der geträgerten Zusammensetzung behandelt, gelöst.

Unter Behandeln wird im Sinne der Erfindung insbesondere das Aufbringen von Gruppen ausgewählt aus Siliziumalkyl-, Siliziumaryl-, fluorhaltigen Alkyl- oder fluorhaltigen Arylgruppen auf die Oberfläche der geträgerten Zusammensetzung verstanden, wobei die Gruppen kovalent oder koordinativ an die funktionellen Gruppen (z.B. OH-Gruppen) auf der Oberfläche gebunden vorliegen. Allerdings ist auch jede andere Oberflächenmodifikation ausdrücklich im Umfang der Erfindung eingeschlossen.

Die Behandlung erfolgt bevorzugt mit siliziumorganischen und/oder fluorhaltigen siliziumorganischen bzw. organischen Verbindungen, wobei die siliziumorganischen Verbindungen bevorzugt sind.

Als siliziumorganischen Verbindungen kommen alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel in Frage, wie organische Silane, organische Silylamine, organische Silylamide und deren Derivate, organische Silazane, organische Siloxane und andere siliziumorganische Verbindungen, die selbstverständlich auch in Kombination eingesetzt werden können. Ebenfalls sind unter siliziumorganischen Verbindungen ausdrücklich auch Verbindungen aus Silzium und teil- oder perfluorierten organischen Resten subsummiert.

Spezielle Beispiele organischer Silane sind Chlorotrimethylsilan, Dichlorodimethylsilan, Chlorobromdimethylsilan, Nitrotrimethylsilan, Chlortrimethylsilan, Ioddimethylbutylsilan, Chlordimethylphenylsilan, Chlordimethylsilan, Dimethyl-n-propylchlorsilan, Dimethylisopropylchlorsilan, t-Butyldimethylchlorsilan, Tripropylchlorsilan, Dimethyloctylchlorsilan, Tributylchlorsilan, Trihexylchlorosilan, Dimethylethylchlorsilan, Dimethyloctadecylchlorsilan, n-Butyldimethylchlorsilan, Brommethyldimethylchlorsilan, Chlormethyldimethylchlorsilan, 3-Chlorpropyldimethylchlorsilan, Dimethoxymethylchlorsilan, Methylphenylchlorsilan, Triethoxychlorsilan, Dimethylphenylchlorsilan, Methylphenylvinylchlorsilan, Benzyldimethylchlorsilan, Diphenylchlorsilan, Diphenylmethylchlorsilan, Diphenylvinylchlorsilan, Tribenzylchlorsilan und 3-Cyanopropyldimethylchlorsilan.

Spezielle Beispiele organischer Silylamine sind N-Trimethylsilyldiethylamin, Pentafluorphenyldimethylsilylamin inclusive N-Trimethylsilylimidazole, N-t-Butyldimethylsilylimidazol, N-Dimethylethylsilylimidazol, N-Dimethyl-n-propylsilylimidazol, N-Dimethylisopropylsilylimidazol, N-Trimethylsilyldimethylamin, N-Trimethylsilylpyrrol, N-Trimethylsilylpyrrolidin, N-Trimethylsilylpiperidin und 1-Cyanoethyl(diethylamino)dimethylsilan.

Spezielle Beispiele organischer Silylamide und ihrer Derivate sind N,O-Bistrimethylsilylacetamid, N,O-Bistrimethylsilyltrifluoracetamid, N-Trimethylsilylacetamid, N-Methyl-N-trimethylsilylacetamid, N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid, N-Methyl-N-trimethylsilylheptafluorbutyramid, N-(t-butyldimethylsilyl)-N-trifluoracetamid und N,O-bis(diethylhydrosilyl)trifluoracetamid.

Spezielle Beispiele organischer Silazane sind Hexamethyldisilazan, Heptamethyldisilazan, 1,1,3,3-Tetramethyldisilazan, 1,3-bis(Chlormethyl)tetramethyldisilazan, 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan und 1,3-Diphenyltetramethyldisilazan.

Beispiele anderer siliziumorganischer Verbindungen sind N-Methoxy-N,O-Bistrimethylsilyltrifluoracetamid, N-Methoxy-N,O-bistrimethylsilycarbamat, N,O-Bis-

trimethylsilylsulfamat, Trimethylsilyltrifluormethansulfonat und N,N'-Bistrimethylsilylurea.

Beispiele fluorierter siliziumorganischer Verbindungen sind Perfluoroctyltriethoxysilan, Perfluorpentyltriethoxysilan oder Perfluorpentyltributoxysilan.

Bevorzugte Silylierungsreagenzen sind Hexamethyldisilazan, Hexamethyldisiloxan, N-Methyl-N-(Trimethylsilyl)-2,2,2-trifluoracetamid MSTFA und Trimethylchlorsilan.

Die Katalysatoren können auch vor der Silylierung zur Erhöhung der Oberflächen OH-Gruppen einer Wasserbehandlung unterzogen werden. Wasserbehandlung bedeutet in dem Zusammenhang, dass vor dem Silylierungsverfahrenschritt der Katalysator mit flüssigem Wasser oder einer wässrigen gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung und/oder Ammoniumnitrat-Lösung, oder Ionenaustausch mit mehrwertigen Kationen (wässrige Lösungen von z.B. Ca^{2+} in oder La^{3+}) Kontakt gebracht wird, z.B. der Katalysator wird in dem Behandlungsmedium suspendiert und nachfolgend getrocknet (z.B. bei 300°C), oder der Katalysator wird mit Wasserdampf bei >100°C, bevorzugt bei 150-450°C, für 1-6 h behandelt. Besonders bevorzugt wird der Katalysator bei 200-450°C für 2-5 h mit Wasserdampf behandelt. Anschließend wird das überschüssige Wasser entfernt. Wasser oder die verwendeten wässrigen Salzlösungen können auch durch Sprühimprägnierung auf den Katalysatorträger aufgebracht werden. Insbesondere bei Formkörper-Trägermaterialien wird die Sprühimprägnierung bevorzugt.

Als fluorhaltige organische Verbindungen kommen sämtliche dem Fachmann bekannten Alkyl und Arylreste in Betracht, die mindestens einen Fluorsubstituenten tragen, insbesondere Alkyl- oder Arylreste mit einem, zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht und neun Fluorsubstituenten oder perfluorierte Alkyl- und Arylreste. Besonders bevorzugt werden Hexafluor-2-methylisopropanol, 1-Chlor-3-fluorisopropanol, 3-Chlor-4-fluorbenzoylchlorid, 2-Chor-4-fluorbenzoesäure, Chlor- und

Brompentafluorethan, Bromperfluorheptan, Hexafluorglutarsäure oder Pentafluorbenzoylchlorid eingesetzt.

Die Reihenfolge der Behandlung der erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzung ist nicht limitiert.

Die Präparation kann durch Aufbringen von Titanoxid auf Siliciumoxid mit nachträglicher Aufbringung von Gold und/oder Silber und Behandlung der Oberfläche erfolgen, oder Titan- und Gold- und/oder Silberzentren können gleichzeitig auf siliciumhaltige Träger aufgebracht und die Oberfläche behandelt werden, oder Titan-, Gold- und Siliciumkomponenten werden in einer co-Polykondensation gleichzeitig umgesetzt und die Oberfläche behandelt, oder Titan- und Siliciumkomponenten werden in einer co-Polykondensation gleichzeitig umgesetzt, mit Gold belegt und die Oberfläche behandelt oder Titanzentren werden chemisch auf Siliciumdioxid gebunden, die Oberfläche behandelt und nachträglich mit Gold und/oder Silber belegt.

Das Titanoxid kann auf siliciumhaltige Trägermaterialien in situ aus Titan-Vorläuferverbindungen erzeugt werden z.B. durch Tränkung aus überstehender Lösung (Imprägnierung) und/oder mit einer dem Aufnahmevermögen des Trägers entsprechenden Lösungsmittelmenge (Incipient-wettness), Fällung (Deposition-precipitation), vapor-deposition, sowie mittels Sol-Gel-Technik, aber genausogut auch mit Kolloidmethoden, Sputtern oder Aufdampfen aufgebracht werden. Bei den Tränkungen werden vorteilhaft Titan-Vorläuferverbindungen eingesetzt, welche mit den Oberflächen-Silanolgruppen reagieren können.

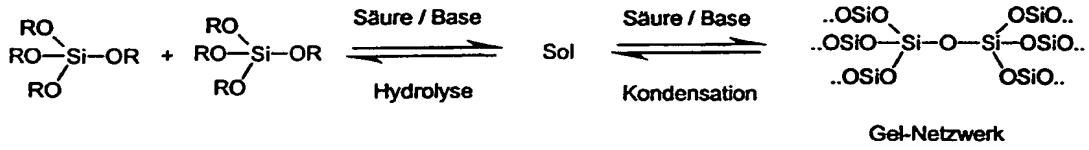
Titanoxid wird auch durch Grafting mit Titanocenchlorid auf siliziumhaltige Träger, evtl. in Gegenwart einer Base, in situ erzeugt. Hierbei reagiert das $(\eta_5\text{-}C_5H_2)_2TiCl_2$ mit terminalen Oberflächen-Silanolgruppen. Nach Grafting, Trocknung und Calcinierung bilden vermutlich $(=SiO)_3TiOH$-Komplexe die dominierenden Titan-

spezies. Die titanhaltigen Trägermaterialien werden im nächsten Schritt mit Gold und/oder Silber belegt.

Geeignete Titan-Vorläuferverbindungen als katalytische Titanspezies sind aus dem Stand der Technik bekannt, wie lösliche Titansalze (z.B. Titanhalogenide, -nitrate, -sulfate, Titansalze von anorganischen oder organischen Säuren und Titansäureester).

Bevorzugt werden Titanderivate wie Tetralkyltitanate, mit Alkylgruppen von C_1-C_6 wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl usw., oder andere organische Titanspezies wie Titanylacetyacetonat, Dicyclopentadienyltitandichlorid verwendet. Tetra-n-butylorthotitanat, Titanacetylacetonat, Titanocendichlorid und Titantetrachlorid sind bevorzugte Titan-Vorläuferverbindungen.

Die Generierung von –Si-O-Ti- Gruppen gelingt auch vorteilhaft durch gleichzeitige Polymerisation von geeigneten Si- und Ti-Precursorn, z.B. Co-Polykondensationen zu amorphen Xerogelen oder Aerogelen, oder nach Hydrothermalsynthese, zu kristallinen Mischoxidzeolithen, -silikaliten oder ähnliche. Der Sol-Gel-Prozess basiert auf der Polykondensation hydrolysierter, kolloidal gelöster Metallkomponentengemische (Sol) unter Bildung eines amorphen, dreidimensionalen Netzwerkes (Gel). Zur Verdeutlichung hierfür dient das nachfolgende Schema:



Geeignete Vorläuferverbindungen der entsprechenden Trägermaterialien sind z.B. Alkoxide von Silicium und/oder Titan. Typische molare H_2O/hydrolysierbare-Si(Ti)-Spezies-Verhältnisse liegen z.B. bei 0,5-32, bevorzugt bei 0,5-3. In die kolloidalen Silicasole können auch geeignete Katalysatorträgermaterialien, wie pyrogene Silica Aerosile und/oder Cab-osile, suspendiert bzw. dispergiert werden. Zusätzliche kondensierbare, multifunktionelle Molekülen, wie z.B. monomere oder polymere Glykole, Metallchloride oder ähnliche Verbindungen können auch zum gezielten

„Materialdesign" eingesetzt werden. Ähnlich den hydrolysierten Alkoxymetallaten lassen sich diese Polymere in das Gel-Netzwerk homogen einbauen. Die Zugabe von hydrophoben organischen Lösungsmitteln zu der Sol-Phase (dispergierte Phase), z.B. monofunktionelle aliphatische Alkohole mit mehr als acht Kohlenstoffatomen, bewirkt Emulsionsbildung (dispergierte Sol-Phase und homogene Emulsionsflüssigkeit) und damit die Möglichkeit, das Material weiter maßzuschneidern.

Von nahezu allen Metall-, Halbmetall- oder Nichtmetalloxiden sind Gele bekannt und viele davon sind zur Herstellung von Xerogelen und Aerogelen geeignet. Der Sol-Gel-Prozess bietet die Möglichkeit der Darstellung von u.a. äußerst homogenen SiO_x-TiO_y-Mischoxiden. Bei hohen Titangehalten (>15 Gew.-%) kommt es aufgrund der bevorzugten Ti-O-Ti-Homokondensation zur Domänenbildung, in denen die aus dem reinen TiO_2 bekannte, oktaedrische Ti-Koordination vorherrscht. Bei verdünnten Systemen „TiO_y in SiO_x" (<7 Gew.-% Ti) kommt es zu einer homogenen, d.h. domänenfreien Ti-Verteilung, wobei die vom Silicium bevorzugte Vierfachkoordination auch vom Titan angenommen wird. Diese Zentren sind vermutlich die erwähnten katalytisch aktiven Zentren (site-isolated centers).

Wir haben gefunden, dass sich die Selektivität und vor allem die Aktivität bei der beschriebenen heterogenen Katalyse gesteigert werden kann, wenn die katalytisch aktiven Metallzentren in eine definierte Porenarchtiktur eingebaut werden. Nebenreaktionen können so unterdrückt werden. So stellen SiO_x-TiO_y-Mischoxide, die nach einem homogenen Copolykondensationsverfahren hergestellt wurden, nach Edelmetallbelegung – Gold und/oder Silber – hochaktive, selektive Oxidationskatalysatoren dar. Nach der Behandlung der Oberfläche zeigen solche Systeme bei excellenten Selektivitäten technisch interessante Katalysatorstandzeiten von vielen Monaten und länger.

Überraschend haben wir weiterhin gefunden, dass Katalysatorsysteme auf Sol-Gel-Basis – basisch oder sauer katalysierte Hydrolyse, Kondensation und Gelierung (Copolykondensation) von geeigneten Silicium-, Titan- und zusätzlichen Promotor-

precursorn – mit und ohne Templatverbindungen - , nach Behandlung der Oberfläche hochselektive und aktive Oxidationskatalysatoren darstellen. Die in das Siliciumdioxidgitter eingebauten Fremdoxide von Titan und den bereits beschriebenen Promotoren liegen zum größten Teil homogen, d.h. geringe Dömanenbildung, vor. Die eingebauten Elemente liegen in den amorphen Mischoxiden hochdispers vor und sind größtenteils über Element-O-Si Bindungen mit dem anorganischen Polymer verbunden. Die chemische Zusammensetzung dieser amorphen Mischoxide lässt sich bei der Herstellung im Sol-Gel-Prozess über weite Bereiche steuern. Besonders bevorzugt werden die so erhaltenen Katalysatoren vor der Oxidationsreaktion in Kontakt mit organischen Silylierungreagenzien gebracht. Diese auf SiO_x-Basis hergestellten amorphen bzw. nach Hydrothermalsynthese kristallisierten Mischoxide stellen excellente, hochselektive Redox-Katalysatoren dar.

Der Sol-Gel-Prozess liefert nach Gold und/oder Silberaufbringung und einer Behandlung der Oberfläche die erfindungsgemäßen mikro- oder makroporösen geträgerten Zusammensetzungen.

Die gewünschte Oberflächenpolarität kann aber nicht nur durch Kontakt der geträgerten Zusammensetzungen mit organischen Silylierungsreagenzien eingestellt werden, sondern weiterhin vorteilhaft durch Hydrolyse von z.B. Alkyl(Aryl)silanen, und/oder fluorhaltigen Alkyl(Aryl)silanen des Typs $RSi(OR`)_3$ oder die des Typs $RTi(OR`)_3$ zu alkyl(aryl)modifizierten Kieselgelen bzw. titanhaltigen Kieselgelen. Durch Wahl des Alkyl-, Alkylen- oder Arylrestes R am Silicium läßt sich die Hydrophobie bzw. die Lipophilie in den Poren und auf der Oberfläche der Kieselgelteilchen einstellen. Kieselgele dieser Art dienen als geeignete Matrize für Metall-Katalysatoren.

Die Copolykondensation von geeigneten Silicium-, Titan- und Promotorspezies ist ein weiterer bevorzugter Weg zur Herstellung der erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzungen. Geeignete Si-, Ti- und Promotorspezies sind prinzipiell alle entsprechenden dem Fachmann bekannten Verbindungen, die als Precursor für die

entsprechenden Oxide oder Hydroxide dienen können. Die Polykondensation kann hierbei in wässrigen Systemen oder in organischen Systemen erfolgen.

Als geeignete Siliciumspezies werden bevorzugt neben Silicagelen, Silicasolen und Wassergläser, Tetraalkylorthosilikate wie Tetramethylorthosilikat, Tetraethylorthosilikat eingesetzt. Zur gezielten Einstellung der Oberflächenpolarität werden vorteilhaft Anteile Tetraalkylorthosilikate teilweise oder ganz durch Trialkoxysiliciumspezies wie z.B. Trialkoxymethylsilan, und/oder Trialkoxyphenyl-silan, und/oder Trialkoxychlorsilan substituiert. Neben monomeren Alkoxiden können genausogut polymere Systeme, wie z.B. Poly(diethoxysiloxan), Poly-(Diethoxysiloxan-s-butylaluminat) usw. eingesetzt werden.

Analog werden als geeignete Titanspezies bevorzugt Titansalze (z.B. Titanhalogenide, -nitrate, -sulfate, Ammoniumhexafluorotitanat) eingesetzt. Weiterhin bevorzugt werden Titanderivate wie Tetralkyltitanate, mit Alkylgruppen von C_1-C_6 wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, oder andere organische Titanspezies wie Titanylacetylacetonat, Dicyclopentadienyltitandichlorid eingesetzt. Tetra-n-butyl orthotitanat ist eine weitere bevorzugte Titankomponente. Werden kleine Mengen Tetraalkylorthotitanat durch Trialkoxytitanspezies, z.B. Trialkoxyphenyltitan, substituiert, kann die Oberflächenpolarität zusätzlich eingestellt werden. Neben monomeren Alkoxiden können genausogut polymere Systeme, wie z.B. Poly(diethoxysiloxan-Ethyltitanat), Poly-(Octylenglycoltitanat) usw. eingesetzt werden.

Ähnlich sind auch alle Derivate von Promotoren geeignet, die als Vorstufen bzw. Quelle von Promotor-Oxiden, insbesondere Tantaloxid, Antimonoxid, Eisenoxid und Aluminiumoxid geeignet sind. Obwohl alle Salze wie z.B. Halogenide, Nitrate und Hydroxide verwendet werden können, werden die Alkoxide, z.B. Ethoxid, Propoxid usw. dieser Metalle bevorzugt.

Co-Fällungen oder Co-gele von Si, Ti und Promotor, Si und Ti, Si und Promotor, Ti und Promotor, oder Si und Promotor können auch als Startreagenzien eingesetzt werden.

Besonders für technische Großanwendungen sind Produkte aus Verfahren auf Wasserglasbasis (eine wässrige Natriumsilikatlösung wird z.B. nach Ionenaustausch im Sauren hydrolysiert) oder Verfahren, in dem Kieselsäure in ein organisches Lösungsmittel überführt und in diesem Medium dann wahlweise sauer, neutral oder basisch katalysiert kondensiert wird besonders geeignet.

Besagte Produkte (Wassergläser) sind weitere bevorzugte Ausgangsstoffe im Sinne der Erfindung.

Überraschend haben wir gefunden, dass die geträgerten Zusammensetzungen im Vergleich zu bisher bekannten Katalysatorsystemen zur katalytischen Oxidation von Alkanen und Alkenen eine um mehrere Größenordnung höhere katalytische Aktivität und Katalysatorstandzeit haben.

Daher stellt die Verwendung der erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzungen zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen eine weitere Lösung der gestellten Aufgabe und auch einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar.

Die erfindungsgemäße Verwendung kann grundsätzlich auf alle Kohlenwasserstoffe angewendet werden. Unter dem Begriff Kohlenwasserstoff werden ungesättigte oder gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Olefine oder Alkane verstanden, die auch Heteroatome wie N, O, P, S oder Halogene enthalten können. Die zu oxidierende organische Komponente kann acyklisch, monocyklisch, bicyklisch oder polycyklisch und kann monoolefinisch, diolefinisch oder polyolefinisch sein. Bei organischen Komponenten mit zwei oder mehreren Doppelbindungen können die Doppelbindungen konjugiert und nichtkonjugiert vorliegen. Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffe oxidiert, aus denen solche Oxidationsprodukte gebildet werden, deren Partialdruck

niedrig genug liegt, um das Produkt ständig vom Katalysator zu entfernen. Bevorzugt sind ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethen, Ethan, Propen, Propan, Isobutan, Isobutylen, 1-Buten, 2-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Penten, Pentan, 1-Hexen, 1-Hexan, Hexadiene, Cyclohexen, Benzol.

Die geträgerten Zusammensetzungen können hierbei in jeder beliebigen physikalischen Form für Oxidationsreaktionen eingesetzt werden, z.B. gemahlene Pulver, spherische Partikel, Pellets, Extrudate, Granulate usw.

Eine bevorzugte Verwendung ist die Gasphasenreaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff in Gegenwart der erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzungen. Hierbei werden selektiv aus Olefinen Epoxide, aus gesättigten sekundären Kohlenwasserstoffen Ketone und aus gesättigten tertiären Kohlenwasserstoffen Alkohole erhalten. Die Katalysatorstandzeiten liegen je nach verwendetem Edukt bei vielen Monaten und länger.

Das relative molare Verhältnis von Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und optional einem Verdünnungsgas ist in weiten Bereichen variierbar.

Die molare Menge des eingesetzten Kohlenwasserstoffs in Bezug auf die Gesamtmolzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas kann in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugt wird ein Überschuss von Kohlenwasserstoff, bezogen auf eingesetzten Sauerstoff (auf molarer Basis) eingesetzt. Der Kohlenwasserstoffgehalt liegt typischerweise größer 1 mol-% und kleiner als 60 mol-%. Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffgehalte im Bereich von 5-35 mol-%, besonders bevorzugt von 10-30 mol-% eingesetzt. Mit steigenden Kohlenwasserstoffgehalten wird die Produktivität gesteigert und die Wasserstoffverbrennung gesenkt.

Der Sauerstoff kann in verschiedenster Form eingesetzt werden, z.B. molekularer Sauerstoff, Luft und Stickstoffoxid. Molekularer Sauerstoff wird bevorzugt. Der molare Sauerstoffanteil - in Bezug auf die Gesamtmolzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas - kann in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugt wird der Sauerstoff im molaren Unterschuss zum Kohlenwasserstoff eingesetzt. Bevorzugt werden im Bereich von 1-6 mol-%, besonders bevorzugt 6-15 mol-% Sauerstoff eingesetzt. Mit steigenden Sauerstoffgehalten wird die Produktivität gesteigert. Aus sicherheitstechnischen Gründen ist ein Sauerstoffgehalt von kleiner 20 mol-% zu wählen.

In Abwesenheit von Wasserstoff zeigen die erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzungen nur sehr geringe Aktivität und Selektivität. Bis 180°C ist die Produktivität in Abwesenheit von Wasserstoff extrem gering, bei Temperaturen größer 200°C werden neben Partialoxidationsprodukten große Mengen Kohlendioxid gebildet. Es kann jede bekannte Wasserstoffquelle genutzt werden, wie z.B. molekularer Wasserstoff aus Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann der Wasserstoff auch in einem vorgeschalteten Reaktor insitu erzeugt werden, z.B. durch Dehydrierung von Propan oder Isobutan oder Alkoholen wie z.B. Isobutanol. Der Wasserstoff kann auch als Komplex-gebundene Spezies, z.B. Katalysator-Wasserstoffkomplex, in das Reaktionssystem eingeführt werden. Der molare Wasserstoffanteil - in Bezug auf die Gesamtmolzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas - kann in weiten Bereichen variiert werden. Typische Wasserstoffgehalte liegen bei größer als 0,1 mol-%, bevorzugt bei 5-80 mol-%, besonders bevorzugt bei 10-65 mol-%. Mit steigenden Wasserstoffgehalten wird die Produktivität gesteigert.

Zu den essentiell notwendigen oben beschriebenen Eduktgasen kann optional auch ein Verdünnungsgas, wie Stickstoff, Helium, Argon, Methan, Kohlendioxid oder ähnliche, sich inert verhaltende Gase, eingesetzt werden. Auch Mischungen der beschriebenen Inertkomponenten können eingesetzt werden. Der Inertkomponentenzusatz ist zum Transport der freiwerdenden Wärme dieser exothermen Oxidations-

reaktion und aus sicherheitstechnischen Gesichtspunkten günstig. Wird der erfindungsgemäße Prozess in der Gasphase durchgeführt, werden bevorzugt gasförmige Verdünnungskomponenten wie z.B. Stickstoff, Helium, Argon, Methan und evtl. Wasserdampf und Kohlendioxid verwendet. Wasserdampf und Kohlendioxid sind zwar nicht völlig inert, bewirken aber bei sehr kleinen Konzentrationen (< 2 Vol.-%) einen positiven Effekt. Bei Ausführung der Erfindung in der Flüssigphase wird zweckmäßigerweise eine oxidationsstabile und thermisch stabile inerte Flüssigkeit gewählt (z.B. Alkohole, Polyalkohole, Polyether, halogenierte Kohlenwasserstoffe).

Die erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzungen sind auch in der Flüssigphase zur Oxidation von Kohlenwasserstoffe geeignet. Sowohl in Gegenwart von organischen Hydroperoxiden (R-OOH) werden Olefine in der Flüssigphase hochselektiv an den beschriebenen Katalysatoren zu Epoxiden umgesetzt, als auch in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff werden Olefine in der Flüssigphase hochselektiv an den beschriebenen Katalysatoren zu Epoxiden umgesetzt.

Wir haben gefunden, dass die oben beschriebenen selektive Oxidationsreaktion eine große Katalysator-Struktursensitivität aufweist. Bei Vorliegen von nanodispersen Gold- und/oder Silberpartikeln in der geträgerten Zusammensetzung wurde eine Erhöhung der Produktivität zum selektiven Oxidationsprodukt beobachtet.

Das räumlich enge Zusammenspiel von Gold und/oder Silber und Titanoxid (perimetric interface) arbeitet besonders effizient, d.h. es werden excellente Epoxidationskatalysatoren in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff erhalten, wenn titanhaltige amorphe oder kristalline Mischoxidträgermaterialien, z.B. SiO_x-TiO_y-Mischoxide, eingesetzt werden. Die Aktivität der Gold-Titandioxid-Siliciumdioxid-Katalysatoren und die Katalysatorstandzeit lässt sich durch den Einbau kleiner Mengen Promotoren, z.B. Fremdmetalle, vor allem durch Einbau von Tantal und/oder Eisen und/oder Antimon und/oder Aluminium, weiter steigern. Die erfindungsgemäße Behandlung der Oberfläche bewirkt letztendlich die Realisierung technisch interessanter Katalysatorstandzeiten von vielen Monaten. Diese Misch-

oxide lassen sich verfahrenstechnisch problemlos und kostengünstig im technischen Maßstab herstellen.

Die charakteristischen Eigenschaften der vorliegenden Erfindung werden an Hand von Katalysatorpräparationen und katalytischen Testreaktion in den folgenden Beispielen veranschaulicht.

Es versteht sich von selbst, dass die Erfindung nicht auf die nachfolgenden Beispiele beschränkt ist.

Beispiele

Vorschrift zum Test der Katalysatoren (Testvorschrift)

Es wurde ein Metallrohrreaktor mit 10 mm Innendurchmesser und 20 cm Länge eingesetzt, welcher mittels eines Ölthermostaten temperiert wurde. Der Reaktor wurde mit einem Satz von vier Massendurchflussregler (Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff) mit Eduktgasen versorgt. Zur Reaktion wurden 0,5 g pulverförmiger Katalysator bei 150°C und 3 bar Überdruck vorgelegt. Die Eduktgase wurden von oben in den Reaktor eindosiert. Die Standardkatalysatorbelastung lag bei 4 l / g Kat. / h. Als „Standardkohlenwasserstoff" wurde Propen beispielhaft ausgewählt. Zur Durchführung der Oxidationsreaktionen wurde ein mit Stickstoff angereicherter Gasstrom, nachfolgend immer als Standard-Gaszusammensetzung bezeichnet, ausgewählt: N_2 / H_2 / O_2 / C_3H_6 : 15 / 63 / 10 / 12 %. Die Reaktionsgase wurden gaschromatographisch quantitativ analysiert. Die gaschromatographische Auftrennung der einzelnen Reaktionsprodukte erfolgte durch eine kombinierte FID/WLD-Methode, bei der drei Kapillarsäulen durchlaufen werden:

FID: HP-Innowax, 0,32 mm Innendurchmesser, 60 m lang, 0,25 µm Schichtdicke.

WLD: Hintereinanderschaltung von

HP-Plot Q, 0,32 mm Innendurchmesser, 30 m lang, 20 µm Schichtdicke

HP-Plot Molsieve 5 A, 0,32 mm Innendurchmesser, 30 m lang, 12 µm Schichtdicke.

Beispiel 1:

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines amorphen Katalysatorträgers, bestehend aus den Oxiden von Silicium und Titan, welcher mit Goldteilchen belegt und nachfolgend oberflächenmodifiziert wird.

26 g Tetraethoxysilan (120 mmol) (TEOS, Firma Acros, 98 %ig) wurden in 22,5 ml i-Propanol gegeben, durchmischt, mit 2,25 g 0,1 n HCl versetzt und 2 h gerührt. In diese Lösung wurden 1,06 g Tetrabutoxytitan (3,1 mmol) (Firma Acros, 98 %ig) tropfenweise dosiert und 15 min gerührt. Der homogene Ansatz wurde mit 23 ml 2 %ige wässriger NH_3-Lösung versetzt. Der Ansatz erreichte nach ca. 5 min den Gelpunkt, wurde 10 h stehengelassen und bei 120°C zunächst eine Stunde bei Normaldruck, dann ca. 20 h im Vakuum (50 mbar) getrocknet und 3 h bei 300°C calciniert.

2,5 g Substanz wurde mit 0,5 g 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (3 mmol) (Firma Merck) in trockenem Hexan unter Rühren vorgelegt, 2 h bei 60°C gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit 50 ml Hexan gewaschen und unter Vakuum bei 120°C 5 h getrocknet. Die Oberflächenmodifizierung durch Silylierung wurde wiederholt.

4 g titanhaltiger Träger wurden in 35 ml Methanol vorgelegt, mit 70 mg $HAuCl_4$ (0,178 mmol) (Firma Merck) in 5 ml Methanol versetzt, mit 1,1 ml 2 n K_2CO_3 auf pH 8 eingestellt, 30 min gerührt, 4 ml Mononatriumcitratlösung zugegeben, der pH-Wert erneut mit 2n K_2CO_3 auf pH 8 eingestellt und 120 min gerührt. Anschließend erfolgte eine Feststoffabtrennung, es wurde 3 x mit je 40 ml Wasser gewaschen, 10 h bei 120°C bei Normaldruck getrocknet und 3 h bei 350°C calciniert. Der Goldgehalt des Gold-Titan-Siliciumkatalysators betrug 0,52 Gew.-% (ICP-Analyse).

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurde bei konstanten PO-Selektivitäten von 94 % über 300 h stationäre Propenumsätze von 1,5 % erreicht.

Beispiel 2:

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines amorphen Katalysatorträgers, bestehend aus den Oxiden von Silicium, Titan und Tantal, welcher oberflächenmodifiziert wurde und nachfolgend mit Gold belegt werde. Die Katalysatorpräparation erfolgt analog Beispiel 1, aber 60 min nach der Zugabe von Tetrabutoxytitan wurde der homogene Ansatz mit 765 mg (1,86 mmol) $Ta(OEt)_5$ (Firma Chempur) versetzt, 15 min gerührt und analog Beispiel 1 geliert, aufgearbeitet und modifiziert.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 94 % über 300 h stationäre Propenumsätze von 2,2 % erreicht.

Beispiel 3:

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines amorphen Katalysatorträgers, bestehend aus den Oxiden von Silicium, Titan und Tantal, welcher oberflächenmodifiziert wurde und nachfolgend mit Gold belegt wurde. Die Katalysatorpräparation erfolgt analog Beispiel 2, aber der goldbelegte Katalysatorträger wird vor der Silylierung bei 300°C für 3 h mit Wasserdampf behandelt, anschließend 2 h bei 300°C getrocknet und jetzt analog Beispiel 1 silyliert.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 94 % über 200 h stationäre Propanumsätze von 2,4 % erreicht.

Beispiel 4

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines hydrophoben, amorphen Katalysatorträgers, bestehend aus den Oxiden von Silicium und Titan, welcher mit Goldteilchen belegt und nachfolgend oberflächenmodifiziert wird. Die Katalysatorpräparation erfolgte analog Beispiel 1, aber 5 mol-% TEOS wurden durch Triethoxy-

methylsilan (Firma Merck) ersetzt. Als Calcinierungstemperatur wurden einheitlich 230°C gewählt.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 94 % über 300 h stationäre Propenumsätze von 1,9 % erreicht.

Beispiel 5:

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysatorträgers, bestehend aus den Oxiden von Silicium und Titan, welcher oberflächenmodifiziert wurde und anschließend mit Gold belegt wurde. Der Si- und Ti-haltige Katalysatorträger wird durch Imprägnierung von Silica mit Titanocendichlorid erhalten.

20 g Aerosil 380 (Degussa) werden in 150 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung suspendiert, 3h bei 50°C gerührt, abfiltriert, 3 x mit 50 ml Wasser gewaschen, 3 h bei 120°C getrocknet und 3 h bei 300°C calciniert.

1568 mg Titanocendichlorid (Firma Merck) wurden in 300 ml Chloroform gelöst, 10 g trockenes Aerosil 380 (Firma Degussa, pyrogenes Siliciumdioxid, 380 m^2/g) hinzugegeben, 30 min gerührt, 1867 mg Triethylamin zugegeben, 120 min gerührt, abgenutscht und mit 50 ml Chloroform gewaschen, bei 120°C unter Stickstoff für 3 h getrocknet und anschließend 3 h bei 300°C und 1 h bei 500°C calciniert.

2 g titanhaltiger Träger wurden in 20 ml Hexan vorgelegt, 0,4 g Hexamethyldisilazan zugegeben, 120 min bei 60°C gerührt, abgetrennt und 10 h bei 120°C getrocknet.

64 ml methanolische Tetrachlorogoldsäurelösung (1,25 g Au/l) wurde vorgelegt, 4 g titanhaltige Substanz zugegeben, mit 1,0 ml K_2CO_3 (2n), auf pH 8 eingestellt, 30 min gerührt, 4 ml Mononatriumcitratlösung zugegeben, der pH-Wert erneut mit 2n K_2CO_3 auf pH 8 eingestellt, 120 min gerührt, der Feststoff abgetrennt, 3 x mit je 40 ml H_2O gewaschen, 2 h bei 150°C getrocknet und 5 h bei 350°C calciniert.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 93 % über 300 h stationäre Propenumsätze von 2,1 % erreicht.

Beispiel 6:

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysatorträgers, bestehend aus den Oxiden von Silicium und Titan, welcher oberflächenmodifiziert wurde und anschließend mit Gold belegt wurde. Der Si- und Ti-haltige Katalysatorträger wurde durch Imprägnierung von Silica mit Tetraisopropoxytitan erhalten.

70 g Aerosil 380 wurden analog Beispiel 5 mit Ammoniumchloridlösung behandelt. 50 g Aerosil 380 (Firma Degussa, pyrogenes Siliciumdioxid, 380 m^2/g), 2,2 g Tetraisopropoxytitan (7,7 mmol) (Firma Merck), 1,6 g Acetylacetonat und 200 ml trockenes Isopropanol wurden unter Rühren vorgelegt, 30 min homogenisiert, der Feststoff abfiltriert, zum Waschen erneut in 50 ml Isopropanol suspendiert, 10 min gerührt und erneut filtriert. Dieser Waschprozess wurde wiederholt. Der Feststoff wurde bei 120°C unter Stickstoff getrocknet und 3 h bei 300°C und 1 h bei 500°C calciniert.

2 g titanhaltige Substanz wurden in 20 ml Hexan vorgelegt, 0,2 g (1,2 mmol) Hexamethyldisilazan zugegeben, 120 min bei 60°C gerührt, abgetrennt und 10 h bei 120°C getrocknet.

70 ml methanolische Tetrachlorogoldsäurelösung (0,7 g Au/l) wurde vorgelegt, 5 g titanhaltige Substanz zugegeben, mit 1,0 ml K_2CO_3 (2n) auf pH 8 eingestellt, 30 min gerührt, 2 ml Mononatriumcitratlösung zugegeben, der pH-Wert erneut mit 2n K_2CO_3 auf pH 8 eingestellt, 120 min gerührt, Feststoff abgetrennt, 4 x mit je 20 ml H_2O gewaschen, 2 h bei 150°C getrocknet und 3 h bei 350°C calciniert. Der Katalysator enthält 0,6 Gew.-% Gold (ICP).

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 93 % über 300 h stationäre Propenumsätze von 1,8 % erreicht.

Beispiel 7: Vergleichendes Beispiel

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysatorträgers, bestehend aus den Oxiden von Silicium und Titan, welcher mit Goldteilchen belegt wurde. Der Si- und Ti-haltige Katalysatorträger wurde durch Imprägnierung von Silica mit Titanylacetylacetonat erhalten.

30 g Aerosil 200 (pyrogenes Siliciumdioxid, Degussa, 200 m^2/g) wurden in in 250 ml trockenem Methanol suspendiert, mit 0,98 g Titanylacetylacetonat versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Am Rotationsverdampfer wurde die Suspension zur Trockene eingeengt, der Feststoff wurde anschließend bei 130°C getrocknet und bei 600°C im Luftstrom für 3 h calciniert.

0,16 g Tetrachlorogoldsäure wurde in 500 ml destilliertem Wasser gelöst, mit einer 2n Natriumhydroxidlösung auf pH 8,8 eingestellt, auf 70°C erwärmt, mit 10 g von obigem titanhaltigen Silica versetzt und 1 h gerührt. Gold wurde dabei in Form des Hydroxides auf der titanhaltigen Silica-Oberfläche immobilisiert. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit 30 ml destilliertem Wasser gewaschen, bei 120°C 10 h getrocknet und 3 h bei 400°C an der Luft calciniert. Nach ICP-Analyse wies der Katalysator 0,45 Gew.-% Gold auf.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei PO-Selektivitäten von 92 % nach 20 min ein Propenumsatz von 2,3 mol-%, nach 100 min ein Propenumsatz von 1,5 mol-%, nach 4 h ein Propenumsatz von 1,0 mol-% und nach 10 h ein Propenumsatz von 0,5 mol-% erreicht. Die Katalysatordesaktivierung nahm mit zunehmender Zeit weiter zu.

Beispiel 8:

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines amorphen Katalysatorträgers, bestehend aus den Oxiden von Silicium und Titan, welcher oberflächenmodifiziert wurde und nachfolgend mit Gold belegt wurde. Der Si- und Ti-haltige Katalysatorträger wird im Gegensatz zum Beispiel 1 durch sauer katalysierte Copolykondensation erhalten.

9,15 g TEOS (44 mmol, Fa. Merck) in 100 mmol Ethanol wurden mit 0,65 g Tetraisopropoxytitan (2,3 mmol) versetzt und tropfenweise 2 ml 8N HCl zudosiert. Hydrolyse, Kondensation und Gelierung erfolgten 3 Tage lang im geschlossenen Polypropylenbecher. Nach 3 Tagen Trocknung bei Raumtemperatur wurde das Gel mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 0,1 K/min auf 340 K aufgeheizt, 4 h bei dieser Temperatur gehalten, mit der gleichen Aufheizgeschwindigkeit auf 530 K aufgeheizt und dort zur Calcinierung weitere 5 h gehalten. Abgekühlt wurde mit 2 K/min auf Raumtemperatur.

2,5 g titanhaltige Substanz wurde mit 1 g Hexamethyldisilazan in trockenem Hexan unter Rühren vorgelegt, 2 h bei 60°C gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit 50 ml Hexan gewaschen, unter Vakuum bei 120°C getrocknet.

40 ml methanolische Tetrachlorogoldsäurelösung (0,70 g Au/l) wurde vorgelegt, 3 g titanhaltiger Katalysatorträger zugegeben, mit 1,0 ml K_2CO_3 (2n), auf pH 8 eingestellt, 30 min gerührt, 2 ml Mononatriumcitratlösung zugegeben, der pH-Wert erneut mit 2n K_2CO_3 auf pH 8 eingestellt, 120 min gerührt, der Feststoff abgetrennt, 3 x mit je 20 ml Methanol gewaschen, 2 h bei 150°C getrocknet und 3 h bei 300°C calciniert. Der Katalysator enthielt 0.6 Gew.-% Gold (ICP).

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurde bei einer PO-Selektivität von 93 % über 100 h stationäre Propenumsätze von 1,5 % erreicht.

Beispiel 9:

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines kristallinen Titansilikalitkatalysatorträgers, bestehend aus den Oxiden von Silicium und Titan, welcher oberflächenmodifiziert wurde und anschließend mit Gold belegt wurde. Der Si- und Ti-haltige Katalysatorträger wurde durch Hydrothermalsynthese erhalten.

Unter Argon wurden 275,5 g TEOS (1,32 mol) (Merck) und 95,4 g 0,05 n HCl vorgelegt, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf 0°C gekühlt, langsam 11,25 g (33 mmol) Tetrabutoxytitan (Merck), gelöst in 66,2 g Isopropanol (Merck, p. A. Ware), über einen Zeitraum von 3 h zugetropft. Die gelbliche Lösung enthielt geringe Mengen Feststoff, der sich aber wieder auflöste. In weiteren 30 min wurde der Ansatz auf Raumtemperatur (20°C) gebracht, 22 g 20 %-ige Tetrapropylammoniumhydroxidlösung (Firma Sachen) über 3 min zugetropft. Der Gelpunkt wurde nach 5 min erreicht. Nach 10 h stehenlassen wurde der zerkleinerte Ansatz zur Hydrothermalsynthese für 24 h bei 170°C in den teflonausgekleideten Autoklaven überführt. Der Ansatz wurde 3 x mit 30 ml Isopropanol gewaschen, bei 110°C getrocknet und langsam (10°C/min) auf 560°C im Stickstoffstrom aufgeheizt, 1 h unter N_2 bei 560°C gehalten, dann 10 h bei 560°C an Luft calciniert.

2,5 g calcinierte Substanz wurde mit 1 g Hexamethyldisilazan in trockenem Hexan unter Rühren vorgelegt, 2 h bei 60°C gerührt, der Feststoff abfiltriert, mit 50 ml Hexan gewaschen und unter Vakuum bei 120°C getrocknet.

40 ml methanolische Tetrachlorogoldsäurelösung (0,70 g Au/l) wurde vorgelegt, 3 g kristalliner, titanhaltiger Katalysatorträger zugegeben, mit 1,0 ml K_2CO_3 (2n), auf pH 8 eingestellt, 30 min gerührt, 2 ml Mononatriumcitratlösung zugegeben, der pH-Wert erneut mit 2n K_2CO_3 auf pH 8 eingestellt, 120 min gerührt, Feststoff abgetrennt, 4 x mit je 20 ml H_2O gewaschen, 2 h bei 150°C getrocknet und 3 h bei 350°C calciniert. Der Katalysator enthielt 0.6 Gew.-% Gold (ICP).

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurde bei konstanten PO-Selektivitäten von 93 % über 200 h stationäre Propenumsätze von 1,5 % erreicht.

Beispiel 10:

Trans-2-buten wurde anstelle von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff ausgewählt. Zur partiellen Oxidation von Trans-2-buten wurde ein amorpher Katalysator, bestehend aus den Oxiden von Silicium, Titan, Tantal und metallischem Gold eingesetzt. Die Katalysatorpräparation erfolgte analog Beispiel 2.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurde bei konstanten 2,3-Epoxybutan-Selektivitäten von 91 % über 100 h stationäre Trans-2-buten-Umsätze von 2,0 % erreicht.

Beispiel 11:

Cyclohexen wurde anstelle von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff ausgewählt. Zur partiellen Oxidation von Cyclohexen wurde ein amorpher Katalysator, bestehend aus den Oxiden von Silicium, Titan, Tantal und metallischem Gold eingesetzt. Die Katalysatorpräparation erfolgte analog Beispiel 2.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurde bei Cyclohexenoxid-Selektivitäten von 90 % über 100 h stationäre Cyclohexen-Umsätze von 1,8 % erreicht.

Beispiel 12:

1,3-Butadien wurde anstelle von Propen als ungesättigter Kohlenwasserstoff ausgewählt. Zur partiellen Oxidation von 1,3-Butadien wurde ein amorpher Katalysator, bestehend aus den Oxiden von Silicium, Titan, Tantal und metallischem Gold eingesetzt. Die Katalysatorpräparation erfolgte analog Beispiel 2.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurde bei Butenoxid-Selektivitäten von 85 % über 100 h stationäre Butadien-Umsätze von 0,7 % erreicht.

Beispiel 13

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines amorphen Katalysatorträgers, bestehend aus den Oxiden von Silicium, Titan und Tantal, welcher mit Silberteilchen belegt und nachfolgend oberflächenmodifiziert wird. Die Katalysatorträgerherstellung erfolgt analog Beispiel 2. Anstelle mit Gold wird der Katalysatorträger mit Silberteilchen belegt.

Zur Lösung von 787 mg Silbernitrat (5 Gew.-% Silber bezogen auf einzusetzenden Träger) in 100 ml Wasser werden bei RT unter Rühren 10 g Katalysatorträger zugegeben. Die Suspension wird 1 h bei RT gerührt, der Feststoff abgetrennt und 1 mal mit 20 ml Wasser gewaschen. Der feuchte Feststoff wird 3 h bei 120°C getrocknet und anschließend an der Luft 2 h bei 250°C und 5 h bei 350°C kalziniert.

In einem Test gemäß der Testvorschrift wurden bei konstanten PO-Selektivitäten von 94 % über 50 h stationäre Propenumsätze von 0,4 % erreicht.

Untersuchung der Katalysatoren

Die Oberflächenbelegung kann beispielsweise durch sogenannte DRIFTS-Spektroskopie belegt werden. DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) ist eine gut etablierte schwingungsspektroskopische Methode zur strukturellen Charakterisierung von fuktionellen Gruppen und Adsorbaten an Festkörperoberflächen. Angaben zum Prinzip der Methode und einige Anwendungsbeispiele aus dem Gebiet der heterogenen Katalyse finden sich z.B. im Artikel von Mestl, G., Knözinger, H., im Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 2, S. 539 ff. (VCH, Weinheim 1997), und der darin zitierten Literatur.

Zur Charakterisierung der erfindungsgemäßen Katalysatormaterialien im nichtsilylierten und im silylierten Zustand wurden entsprechende Proben für einige Stunden bei 200°C im Trockenschrank aufbewahrt, im heißen Zustand in eine Inertgaszelle überführt und ohne weiteren Luftkontakt (zur Vermeidung von H_2O-Readsorption an der Probenoberfläche) mittels DRIFTS spektroskopisch untersucht.

Fig. 1 zeigt die DRIFT-Spektren zweier silylierter und nichtsilylierter Materialien, die gemäß Beispiel 1 hergestellt wurden. Die mit Hexamethyldisilazan durchgeführte Silylierung führt nahezu zur kompletten Umsetzung der terminalen SiOH-Gruppen, die an der Oberfläche des nichtsilylierten Materials vorliegen und in dessen Spektrum anhand der scharfen Bande bei 3740 cm^{-1} zu identifizieren sind. Die deutlich hervortretenden Banden um 3000 cm^{-1} im Spektrum des silylierten Materials sind der Kohlenwasserstoffbelegung (CH_3 - Gruppen) aus dem Silylierungsmittel zuzuordnen. Das nichtsilylierte Material enthält ebenfalls Kohlenwasserstoffreste, die möglicherweise aus dem zur Trägerherstellung angewandten Sol-Gel-Prozess stammen (durch die Behandlung des Materials bei einer Temperatur von 200°C wurden diese Kohlenwasserstoffreste offenbar nicht vollständig thermisch abgebaut).

Fig. 1: DRIFT-Spektren (OH- und CH-Bereich) eines gemäß Bsp. 1 hergestellten und bei 200°C getrockneten Au/Trägerkatalysators unter Inertgas. Gestricheltes Spektrum: unbehandeltes Ausgangsmaterial, durchgezogenes Spektrum: mit Hexamethyldisilazan behandelter Katalysator

Patentansprüche

1. Geträgerte Zusammensetzung enthaltend Gold- und/oder Silberpartikel, Titanoxid und einen siliciumhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung an der Oberfläche Gruppen ausgewählt aus Siliciumalkyl-, Siliciumaryl-, fluorhaltigen Alkyl- oder fluorhaltigen Arylgruppen trägt.

2. Geträgerte Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 50 % der OH-Gruppen an der Oberfläche der geträgerten Zusammensetzung durch Siliciumalkyl-, Siliciumaryl-, fluorhaltigen Alkyl- oder fluorhaltigen Arylgruppen belegt sind.

3. Geträgerte Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich Fremdoxide ausgewählt aus den Gruppen 3, 4, 5, 8, 13, 14 und 15 des Periodensystems nach IUPAC 1985 oder Mischungen von zwei oder mehrerer dieser Fremdoxide enthält.

4. Verfahren zur Herstellung einer geträgerten Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche des siliciumhaltigen Trägers und/oder geträgerten Zusammensetzung behandelt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberflächenbehandlung mit siliciumorganischen und/oder fluorhaltigen organischen Verbindungen durchführt.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als siliziumorganische Verbindungen Siloxane, Silazane, Disilane und/oder Chlorsilane oder eine Kombination von diesen verwendet.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger vor der Oberflächenbehandlung einer Wasserbehandlung unterzogen und anschließend das überschüssige Wasser und gegebenenfalls Salze entfernt werden.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der oberflächenmodifizierte siliziumhaltige Träger in nicht-wässrigen Lösungsmitteln, oder in Mischungen aus organischen Lösungsmittel und Wasser mit Gold belegt wird.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3-8, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich eine oder mehrere der jeweiligen löslichen Promotor-Verläuferverbindungen einsetzt.

10. Verwendung der geträgerten Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff und einem Reduktionsmittel.

11. Verwendung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind.

12. Verwendung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man Propen zu Propenoxid oxidiert.

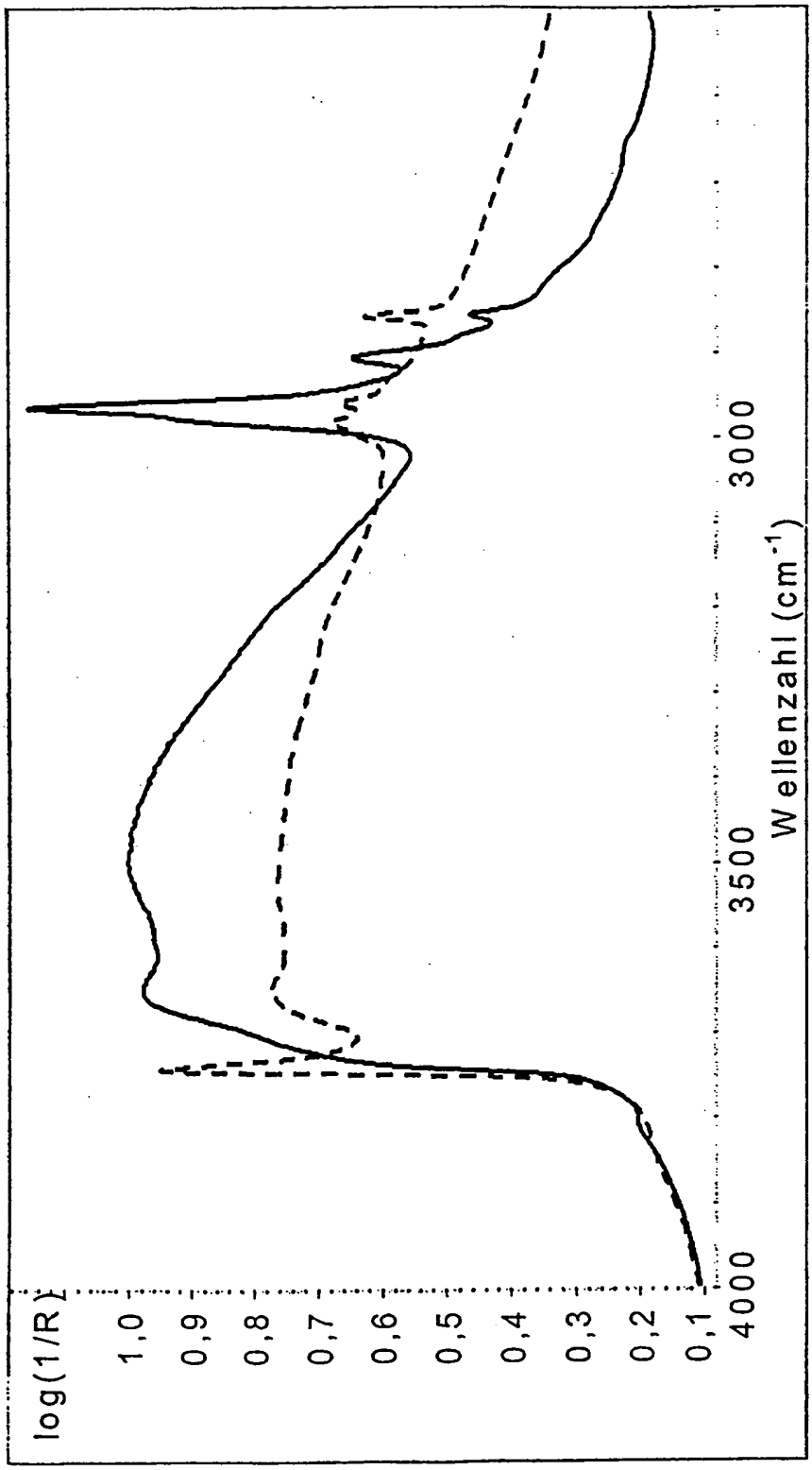

log(1/R)
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
4000
3500
3000
Wellenzahl (cm-1)

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/03491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J23/52 B01J23/66 B01J35/10 C07D301/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 99 39826 A (BAYER A.-G., GERMANY) 12 August 1999 (1999-08-12) Tabelle 1, letzten 3 Beispielen claims	1,2,4-6, 10-12
E	EP 1 005 907 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND ;JAPAN AS REPRESENTED BY DIRECT (JP)) 7 June 2000 (2000-06-07) claims; examples	1-12
Y	WO 99 26936 A (AMORE MICHAEL BRIAN D ;DU PONT (US); SCHWARZ STEPHAN (US)) 3 June 1999 (1999-06-03) claims	1-12
Y	US 5 840 650 A (YAMAUCHI KAZUHIRO ET AL) 24 November 1998 (1998-11-24) claim 2	1-12

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 August 2000	17/08/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Schwaller, J-M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/EP 00/03491

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 923 843 A (WULFF HARALD P) 2 December 1975 (1975-12-02) column 2, line 3 -column 2, line 26	1-12

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte onal Application No
PCT/EP 00/03491

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9939826 A	12-08-1999	DE 19804712 A	12-08-1999
		AU 2715999 A	23-08-1999
EP 1005907 A	07-06-2000	WO 9943431 A	02-09-1999
WO 9926936 A	03-06-1999	NONE	
US 5840650 A	24-11-1998	JP 8269031 A	15-10-1996
		EP 0734764 A	02-10-1996
		SG 55103 A	21-12-1998
US 3923843 A	02-12-1975	US 3829392 A	13-08-1974
		AR 196234 A	10-12-1973
		AU 5316473 A	12-09-1974
		BE 796437 A	10-09-1973
		CA 1015761 A	16-08-1977
		CH 582021 A	30-11-1976
		DE 2311822 A	27-09-1973
		DK 150593 B	06-04-1987
		DK 238475 A,B,	25-08-1975
		ES 412496 A	01-03-1976
		ES 423071 A	16-06-1976
		FR 2175844 A	26-10-1973
		GB 1424284 A	11-02-1976
		IE 37389 B	06-07-1977
		IN 139427 A	19-06-1976
		IT 1053715 B	10-10-1981
		JP 1091429 C	31-03-1982
		JP 49002795 A	11-01-1974
		JP 56035941 B	20-08-1981
		MX 143508 A	21-05-1981
		NL 7303415 A,B,	17-09-1973
		NO 143520 B	24-11-1980
		SE 409034 B	23-07-1979
		SE 415146 B	15-09-1980
		SE 7602414 A	25-02-1976
		ZA 7301655 A	30-01-1974

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03491

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J23/52 B01J23/66 B01J35/10 C07D301/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK.

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 99 39826 A (BAYER A.-G., GERMANY) 12. August 1999 (1999-08-12) Tabelle 1, letzten 3 Beispielen Ansprüche ---	1,2,4-6, 10-12
E	EP 1 005 907 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND ;JAPAN AS REPRESENTED BY DIRECT (JP)) 7. Juni 2000 (2000-06-07) Ansprüche; Beispiele ---	1-12
Y	WO 99 26936 A (AMORE MICHAEL BRIAN D ;DU PONT (US); SCHWARZ STEPHAN (US)) 3. Juni 1999 (1999-06-03) Ansprüche ---	1-12
Y	US 5 840 650 A (YAMAUCHI KAZUHIRO ET AL) 24. November 1998 (1998-11-24) Anspruch 2 ---	1-12

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. August 2000	17/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Schwaller, J-M

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03491

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 923 843 A (WULFF HARALD P) 2. Dezember 1975 (1975-12-02) Spalte 2, Zeile 3 -Spalte 2, Zeile 26	1-12

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03491

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9939826	A	12-08-1999	DE	19804712 A	12-08-1999
			AU	2715999 A	23-08-1999
EP 1005907	A	07-06-2000	WO	9943431 A	02-09-1999
WO 9926936	A	03-06-1999	KEINE		
US 5840650	A	24-11-1998	JP	8269031 A	15-10-1996
			EP	0734764 A	02-10-1996
			SG	55103 A	21-12-1998
US 3923843	A	02-12-1975	US	3829392 A	13-08-1974
			AR	196234 A	10-12-1973
			AU	5316473 A	12-09-1974
			BE	796437 A	10-09-1973
			CA	1015761 A	16-08-1977
			CH	582021 A	30-11-1976
			DE	2311822 A	27-09-1973
			DK	150593 B	06-04-1987
			DK	238475 A,B,	25-08-1975
			ES	412496 A	01-03-1976
			ES	423071 A	16-06-1976
			FR	2175844 A	26-10-1973
			GB	1424284 A	11-02-1976
			IE	37389 B	06-07-1977
			IN	139427 A	19-06-1976
			IT	1053715 B	10-10-1981
			JP	1091429 C	31-03-1982
			JP	49002795 A	11-01-1974
			JP	56035941 B	20-08-1981
			MX	143508 A	21-05-1981
			NL	7303415 A,B,	17-09-1973
			NO	143520 B	24-11-1980
			SE	409034 B	23-07-1979
			SE	415146 B	15-09-1980
			SE	7602414 A	25-02-1976
			ZA	7301655 A	30-01-1974

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☑ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.